



## グリーンイノベーションの基盤となる

### ナノ構造制御触媒の開発研究

引地 史郎\* 内藤 周弐\*\* 上田 渉\* 吉田 曉弘\*\*\* 中澤 順\*\*\*  
Shigeo T. Oyama\*\*\*\* 宮尾 敏広\*\*\*\*\* 赤間 弘\*\*\*\*\* 星野 真樹\*\*\*\*\*

## Development of Nano-structure Controlled Catalysts for Green Innovation

Shiro HIKICHI\* Shuichi NAITO\*\* Wataru UEDA\* Akihiro YOSHIDA\*\*\* Jun NAKAZAWA\*\*\*  
Shigeo T. Oyama\*\*\*\* Toshihiro MIYAO\*\*\*\*\* Hiroshi AKAMA\*\*\*\*\* Masaki HOSHINO\*\*\*\*\*

### 1. プロジェクト研究の概要

将来にわたる持続的成長社会の発展を図る上で必須な、安定的なエネルギー供給体制の構築と低炭素社会の実現を目指したグリーンイノベーションは、第四期科学技術基本計画の柱のひとつである。エネルギー問題の解決には太陽光に代表される再生可能エネルギーや水素・バイオマス等の代替エネルギーを軸とする新たなエネルギー変換システムの開発が急務である。一方で既存のシステムにおける主要なエネルギー源である化石燃料資源のより一層の効率的活用を図る必要があるが、化石燃料資源は我々の生活を支える様々な有用化学物質の原材料でもある。従って化石燃料資源を有効活用する上で、炭化水素類の化学変換効率の向上を図りつつ、エネルギーの過剰消費や環境負荷物質排出を抑制した環境調和型物質変換プロセスを構築することは喫緊の課題である。

“革新的触媒技術に関する研究開発の推進”が科学技術基本計画の中でも謳われていることから伺えるよう

に、化学反応による物質変換(物質生産や環境汚染物質の無害化等)やエネルギー変換の効率向上に資する触媒の高性能化は、グリーンイノベーションを推し進める上で重要な研究課題である。そこで本研究では、グリーンイノベーションの基盤となる高性能触媒の開発を行う。具体的には、触媒活性点およびその周辺の構造をサブナノ～ナノスケールで精緻に設計・制御することで、金属元素が持つ触媒性能を極限まで引き出すことや、天然の高性能触媒である酵素と同様に、様々な機能を併せ持つ触媒デバイスの構築を可能とし、これによりエネルギー変換・再生可能エネルギー創出効率の向上やグリーン化学合成の達成に資する革新的触媒技術の確立を目指す。

2014年4月より三か年の計画で開始した本プロジェクト研究では、バイオマス資源の有用化学物質への変換に有効な触媒<sup>(1-4)</sup>や、酵素の活性点構造に想を得た環境調和型酸化プロセスに適用するための触媒<sup>(5-7)</sup>の開発を進めている。以下本稿ではこれまでの成果の概要を紹介する。

### 2. バイオマス資源の有効活用のための新規触媒の開発

バイオマス資源の中でも入手しやすいものの一つが、糖類の発酵により得られるエタノール(バイオエタノール)である。植物体由来のバイオエタノールは、大気中のCO<sub>2</sub>が固定されて生じた、いわゆる“カーボンニュートラル”な代替エネルギー資源に位置付けられ、現状では石油製品と混合して内燃機関の燃料に用いられている。しかしエタノールを直接燃焼するのではなく、化学変換により水素や各種有機化合物の原料とすることができれば、より広い意味での“石油代替資源”となる。そ

\*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*名誉教授 工学研究所客員教授

Professor Emeritus

\*\*\*特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*\*\*教授 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

Professor, Dept. of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo

\*\*\*\*\*教授 山梨大学燃料電池研究センター

Professor, Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi

\*\*\*\*\*主任研究員 日産自動車総合研究所

Senior Researcher, Nissan Research Center, Nissan Motor Corporation

ここで本研究ではエタノールと水の反応による水素製造プロセス構築に向けた基礎研究として、種々の担体に 8-10 族金属を担持した担持金属触媒の反応特性を解析し、水素生成反応の活性・選択性支配因子の解明を試みた。

200 °C 加圧下において、 $\text{TiO}_2$ (チタニア)及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ)を担体とし、これに 8-10 族の貴金属(Ru, Rh, Ir, Pt)を担持した一連の触媒をエタノール水溶液に作用させたところ、エタノールは水と反応して酢酸へと転換されるとともに水素、二酸化炭素およびメタンを与えた。目的物である水素および副生成物であるメタンの生成効率は触媒の担持金属元素および担体の種類に応じて異なっていた。またチタニアを担体とする担持金属触媒に対して 7 族元素である Re を第二金属成分として添加した触媒を開発し、それらの反応特性の解析および活性点構造の解明を試みたところ、主金属と Re からなるナノサイズの複合金属種がエタノールの脱水素を促進し、さらに  $\text{ReO}_x$  層と主金属の複合種が、反応中間体であるアセトアルデヒドから酢酸への転換を促進することを見出した<sup>(1)</sup>。また上記のチタニア担持触媒により、バイオオイルの主成分である酢酸と水の反応による水素と二酸化炭素への変換、すなわち酢酸の液相完全改質反応が進行することを発見した<sup>(2,3)</sup>。以上の成果は、来るべき水素エネルギー社会の構築に向け、その基盤となる非化石燃料資源からの水素製造プロセスの基盤となる触媒を設計・開発していく上での基礎となる重要な知見である。

さらにエタノールを有用化学物質に転換するための触媒開発にも取り組んでいる。アルミナに Ru を担持した触媒は、2 分子のエタノールの脱水縮合により 1-ブタノールを与えるのに対し、この触媒に第二金属成分として Lewis 酸性を示す第二金属(Re, Mo, Sn)を添加したものでは、酢酸エチルが高選択的に生成することを見出した。中でもアルミナに Sn を含浸担持し、いったん焼成した後と同じ物質量の Ru を担持した触媒が、最も高収率かつ高選択的に酢酸エチルを与えた。この触媒では、Ru と Sn の双方の還元が進み、また Ru と Sn が単一のナノ粒子を形成していることが明らかになった<sup>(4)</sup>。

### 3. 環境調和型酸化反応触媒の開発

石油や天然ガス(メタン)などの炭化水素資源を有用化学物質に変換する触媒として、現在のところ最も高効率なものは天然の触媒である酵素である。とりわけ、大気中に存在する酸素を、極めて安定なメタンに導入することでアルコール(メタノール)に変換するメタン水酸化酵素は、“究極の触媒”といえる。この酵素の触媒活性点はタンパク質を構成しているアミノ酸残基に保持された鉄

や銅から構成されていることから、同様の構造を触媒設計に反映させていくことで、酵素と同様な活性を有しながらそれよりも安定性に勝る人工的な触媒素子、すなわち“人工酵素”が構築できるものと期待される<sup>(5)</sup>。

本研究ではカルボン酸で細孔壁の表面を化学修飾したメソ多孔性シリカを担体とし、これに酵素の活性点構造に類似した鉄錯体触媒活性点を構築することに成功した。この触媒を用いることで過酸化水素に由来する酸素原子を飽和および不飽和炭化水素に導入することができる<sup>(6)</sup>。さらに酸素分子に由来する酸素原子を炭化水素に導入することを目指し、開発した固定化錯体触媒における金属の配位環境に類似した Fe 錯体種の酸素分子活性化能を検討した。その結果、Fe(II)種が可逆的に酸素分子を結合して酸素分子を 1 電子還元した状態を検出し、さらにこの 1 電子還元種がある種の有機化合物から水素原子(水素イオン+電子)を引き抜いて、酸化活性種の前駆体である Fe(III)-OOH 種を与えることを見出した<sup>(7)</sup>。

### 4. 結言

本研究課題は、触媒性能向上のための普遍的な課題の解決を目指したものであり、ここで確立される方法論はあらゆる触媒に適用できると考えられる。すなわち、本研究で開発する“ナノ構造制御触媒”は、バルクからファインケミカルズにいたる化学物質合成プロセス、新エネルギープロセス、環境浄化システムなど、あらゆる触媒プロセスに適用できる可能性がある。また本研究で開発する触媒材料や触媒構築技術は、電極やセンサー等、種々のボトムアップ型ナノ構造機能材料の構築にも応用可能であり、関連する研究分野への波及効果は大きいと予想される。

### 参考文献

- (1) T. Nozawa, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, *Int. J. Hyd. Energy*, **40** (2015) 4129.
- (2) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito, *Appl. Catal. B: Environ.*, **146** (2014) 221.
- (3) 野澤 寿章, 吉田 曉弘, 中澤 順, 引地 史郎, 内藤 周次, 第 115 回触媒討論会, IB03 (2015 年 3 月)。
- (4) 石川 修平, 吉田 曉弘, 中澤 順, 引地 史郎, 内藤 周次, 第 116 回触媒討論会, 2D03 (2015 年 9 月)。
- (5) 引地 史郎, 内藤 周次, 吉田 曉弘, 中澤 順, *神奈川大学工学研究所報*, **37** (2014) 66.
- (6) T. Tsuruta, T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Chiba, A. Yoshida, S. Naito, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **44** (2015) 144.
- (7) F. Odden, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 7336.